



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2004-0017644 ✓  
Application Number

출원 년 월 일 : 2004년 03월 16일  
Date of Application MAR 16, 2004 ✓

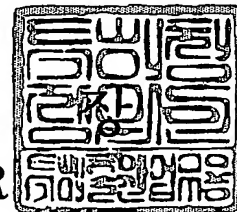
출원인 : 이철진  
Applicant(s) LEE, CHEOL JIN



2004 년 03 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2004.03.16
【국제특허분류】	C01B
【발명의 명칭】	기상합성법에 의한 이중벽 탄소나노튜브의 대량 합성 방법
【발명의 영문명칭】	Massive synthesis method of double-walled carbon nanotubes using the vapor phase growth
【출원인】	
【성명】	이철진
【출원인코드】	4-1998-704117-6
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【발명자】	
【성명】	이철진
【출원인코드】	4-1998-704117-6
【우선권주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허
【출원번호】	10-2003-0017616
【출원일자】	2003.03.20
【증명서류】	첨부
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)

**【수수료】**

【기본출원료】 20 면 38,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 1 건 26,000 원

【심사청구료】 7 항 333,000 원

【합계】 397,000 원

【감면사유】 개인 (70%감면)

【감면후 수수료】 137,300 원

【첨부서류】 1. 위임장\_1통 2.우선권증명서류 원문\_1통

**【요약서】****【요약】**

기상합성법에 의한 이중벽 탄소 나노튜브의 대량 합성 방법을 제공한다. 본 발명은 촉매 금속 입자를 분말 입자상의 모체의 나노 기공에 수 나노미터 크기로 균일하게 담지시킨다. 이어서, 촉매 금속 입자가 담지된 분말 입자상의 모체를 700~900℃에서 소결한다. 이어서, 소결된 촉매 금속 입자가 담지된 분말 입자상의 모체를 반응기 내에 넣은 다음, 700~1100℃의 온도에서 탄소 소오스 용액을 기화시켜 탄소 소오스 가스를 반응기 내부로 공급하거나, 탄소 소오스 가스를 직접 반응기 내부로 공급하여 고순도의 이중벽 탄소 나노튜브를 대량으로 합성한다.

**【대표도】**

도 3

**【명세서】****【발명의 명칭】**

기상합성법에 의한 이중벽 탄소나노튜브의 대량 합성 방법{Massive synthesis method of double-walled carbon nanotubes using the vapor phase growth}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1 및 도 2는 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법에 이용된 탄소 나노튜브 합성 장치의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 메카니즘을 도시한 개략도이다.

도 5는 본 발명에 의하여 형성된 이중벽 탄소 나노튜브의 SEM 사진을 도시한 도면이다.

도 6 및 도 7은 본 발명에 따른 이중벽 탄소 나노튜브의 TEM 사진을 도시한 도면이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기상합성법을 이용하여 대량으로 이중벽 탄소 나노튜브를 합성하는 방법에 관한 것이다.

<7> 탄소 나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 말려 실린더 형태를 나타낸다. 상기 탄소 나노튜브는 상기 실린더 형태의 흑연면이 1개인 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon

nanotube), 2개인 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube), 3개 이상인 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotube)로 구분할 수 있다.

<8> 이중에서 이중벽 탄소 나노튜브는 단일벽 탄소 나노튜브의 장점과 다중벽 탄소나노튜브의 장점을 함께 나타낼 수 있는 특징으로 인하여 전자 방출 소자, 전자소자, 센서, 고강도 복합소재 등에서 활발한 응용이 기대되고 있다. 상기 이중벽 탄소나노튜브가 다양한 분야에서 유용하게 사용되기 위해서는 고순도의 이중벽 탄소나노튜브를 값싸게 대량으로 합성하는 방법이 필수적으로 요구되고 있다.

<9> 상기 이중벽 탄소 나노튜브를 합성하기 위한 방법으로는 전기방전법 또는 기상합성법이 있다. 상기 전기방전법으로 이중벽 탄소 나노튜브를 합성하면 탄소나노튜브이외에도 비정질 탄소물질이 동시에 생성되는 단점이 있다. 따라서 고순도의 탄소 나노튜브를 얻기 위해서는 반드시 열적, 화학적 정제 과정이 필요하게 된다. 또한 상기 전기방전법은 탄소 나노튜브를 저가격에 대량으로 합성하는 것이 매우 어렵다.

<10> 이에 따라, 고순도 탄소 나노튜브를 값싸게 대량으로 합성하기 위한 방안으로써, 기상합성법이 크게 부각되고 있다. 그런데, 현재까지 보고된 다양한 기상합성법에 의하여 이중벽 탄소 나노튜브를 합성할 경우, 이중벽 탄소나노튜브의 수율이 매우 낮고, 이중벽 탄소 나노튜브 이외에도 단일벽 탄소 나노튜브 및 비정질 탄소 파티클이 다량으로 동시에 생성된다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하여 기상합성법에 의해 대량으로 직경이 수 나노미터 이하인 고순도의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법을 제공하는 데 있다.

## 【발명의 구성 및 작용】

- <12> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법은 Fe, Co, Ni, Mo 또는 이들의 합금으로 이루어진 2~5 nm 크기의 촉매 금속 입자를 마그네슘 산화물(MgO), 알루미나( $Al_2O_3$ ), 제올라이트(Zeolite) 또는 실리카로 이루어진 분말 입자상의 모체의 나노 기공에 담지시킨다.
- <13> 이어서, 상기 촉매 금속 입자가 담지된 모체를 소결시킨 후, 상기 모체에 담지된 촉매 금속 입자상에 탄소 소오스 가스를 공급하여 탄소 소오스 가스와 촉매 금속 입자간의 촉매 반응에 의해 이중벽 탄소 나노튜브를 형성한다.
- <14> 상기 촉매 금속 입자를 분말 입자상의 모체에 담지시키기 위해, 먼저 상기 촉매 금속 입자가 포함된 용액을 만든 후, 상기 촉매 금속 입자가 포함된 용액과 모체 분말을 혼합시킨다. 상기 촉매 금속 입자 및 모체 분말이 포함된 혼합 용액 내의 수분을 제거한다. 상기 촉매 금속 입자 및 모체 분말이 포함된 혼합 용액의 수분 제거는 진공 오븐을 이용하여 150℃에서 15시간 수행하는 것이 바람직하다. 상기 촉매 금속 입자가 포함된 모체 분말을 연마(분쇄, 갈아서)하여 상기 촉매 금속 입자가 담지된 분말 상의 모체를 형성한다.
- <15> 상기 촉매 금속 입자가 담지된 모체의 소결은 700 내지 900℃의 온도와 대기 분위기에서 6 내지 12 시간동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 이중벽의 탄소 나노 튜브는 상기 촉매 금속 입자가 담지된 모체를 700~1100℃ 유지시킨 반응기에 넣은 후, 상기 반응기 내부로 기화기 내의 탄소 소스 용액을 기화시켜 탄소 소오스 가스를 공급하여 합성한다.

- <16> 이상과 같이, 본 발명은 촉매 금속 입자가 분말상의 모체의 나노기공에 담지되어 고착되기 때문에 고온에서도 촉매금속 입자들의 이동이 억제되어 매우 균일한 직경을 갖는 고순도의 이중벽 탄소 나노튜브를 대량으로 합성할 수 있다.
- <17> 이하, 첨부도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 다음에 예시하는 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 상술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되어지는 것이다.
- <18> 도 1 및 도 2는 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법에 이용된 탄소 나노튜브 합성 장치의 개략도이다.
- <19> 구체적으로, 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성은 기상합성법을 이용한다. 이를 구현하기 위한 탄소 나노튜브 합성 장치는 반응기(100)와, 상기 반응기의 외부에는 상기 반응기를 가열시킬 수 있는 가열 코일(102, heating coil)이 위치하고, 상기 반응기(100) 내부에 보트(104, boat)가 위치한다. 상기 보트(104)는 석영(quartz) 보트 또는 그래파이트(graphite) 보트를 이용한다. 상기 보트(102) 내에는 이중벽 탄소 나노튜브가 성장될 촉매 물질(106)이 담기게 된다. 본 발명의 촉매 물질(106)은 후술하는 바와 같이 촉매 금속 입자가 담지된 분말 입자상(power)의 모체(support material)를 이용한다.
- <20> 상기 반응기(100)의 가스 주입구(107, gas inlet)에는 제1 가스 공급관(108)을 통하여 아르곤 가스 공급원(110)이 연결된다. 특히, 도 1에 도시한 상기 아르곤 가스 공급원(110)은 아르곤 가스를 탄소 소스 용액, 예컨대 알코올이 담겨있는 기화기(119)로 공급할 수 있는 제2 가스 공급관(112)이 연결되어 있다. 상기 탄소 소스 용액은 알코올이외에도 벤젠, 헥산(hexane), THF(Tetra hydrofuran) 또는 프로판올을 사용할 수 있다.



- 21> 상기 반응기(100)의 가스 주입구(107)에는 탄소 소오스 가스가 공급되는 제3 가스 공급관(116)이 연결되어 있다. 상기 아르곤 가스 공급원(110)에 연결된 제2 가스 공급관(112)을 통하여 아르곤 가스를 공급함으로써 탄소 소스 용액을 기화시켜 탄소 소오스 가스를 제3 가스 공급관(116)을 통하여 탄소 소오스 가스가 공급된다.
- 22> 그리고, 도 2에 도시한 탄소 나노튜브 합성장치는 아르곤 가스 공급원(110)에 제2 가스 공급관(112)이 연결되어 있지 않고, 제3 가스 공급관(116)에 바로 탄소 소오스 가스 공급원(118)이 연결되어 있다. 이에 따라, 도 2에 도시한 탄소 나노튜브 합성장치는 상기 탄소 소스 가스 공급원(118)에 연결된 제3 가스 공급관(116)을 통하여 바로 탄소 소오스 가스가 공급된다.
- 23> 상기 탄소 소오스 가스 공급원을 통하여 공급되는 탄소 소오스 가스의 예로는 아세틸렌, 메탄, 에틸렌, 프로판, 일산화탄소 등을 들 수 있다. 도 1 및 도 2의 탄소 소오스 공급 방식은 어떤 방법을 사용하더라도 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브를 합성하는데 지장이 없다.
- 24> 상기 제1 가스 공급관(108), 제2 가스 공급관(112), 및 제3 가스 공급관(116)에는 각각 반응기(100) 내로 가스 공급을 차단할 수 있는 제1 밸브(120), 제2 밸브(122) 및 제3 밸브(124)가 설치되어 있다. 상기 반응기(100)의 가스 주입구(107)로 주입된 가스들은 화살표 방향으로 이동하여 가스 배출구(126, gas outlet)로 배출된다.
- 25> 본 발명의 기상 합성법에 의한 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 장치는 후에 자세히 설명하는 바와 같이 반응기(100)의 온도를 일정 온도로 유지하면서 기화기(119)를 통하여 가스 형태의 탄소 소오스 가스를 공급하거나, 반응기 내로 탄소 소오스 가스를 공급하여 촉매 물질(106) 상에서 기상합성법으로 이중벽의 탄소 나노튜브를 성장시킨다. 상기 이중벽의 탄소 나노튜브 성장시킬 때 필요에 따라 아르곤 가스 공급원(110)을 통하여 아르곤 가스를 공급한다.

- <26> 도 3은 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 4는 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 메카니즘을 도시한 개략도이다.
- <27> 구체적으로, 본 발명에 따라 기상합성법에 의해 이중벽 탄소 나노튜브를 합성하기 위해서는, 적절한 크기의 촉매 금속 입자 형성이 반드시 필요하고, 적당한 탄소 소오스 가스를 공급하여야 한다. 적절한 크기의 촉매 금속 입자를 형성시키기 위해서는 수 나노미터 크기의 적절한 모체를 선정하여야 하고, 촉매 금속 입자가 용해된 용액에서의 촉매 금속의 농도를 적절히 조절하여야 한다. 최종적으로는, 탄소 나노튜브는 촉매 금속 입자와 반응하는 탄소 소오스 가스를 적절히 공급하여야 하고, 합성 온도가 중요한 요소로 작용한다.
- <28> 이를 위해서, 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법은 크게 보아서 세단계로 구성된다. 첫 번째 단계로 Fe, Co, Ni, Mo 또는 이들의 합금으로 이루어진 직경이 2~5 나노미터(nm) 크기의 촉매 금속 입자를 마그네슘 산화물(MgO), 알루미나( $Al_2O_3$ ), 제올라이트(Zeolite) 또는 실리카로 이루어진 분말 입자상(power)의 모체(support material)의 나노 기공(수 나노미터의 기공)에 담지시킨다(스텝 200).
- <29> 상기 촉매 금속 입자를 분말 입자상의 모체의 나노 기공에 담지시키는 방법은 아래와 같다.
- <30> 먼저, 촉매 금속 입자가 포함된 용액을 제조한다(스텝 202). 촉매 금속 입자가 포함된 용액의 예로는  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $FeCl_2 \cdot 9H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot xH_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  등 많은 예를 들 수 있다, 그리고, 촉매 금속 입자인 Mo 금속이 포함된 용액은  $MoS_2$ ,  $MoCl_3$  등을 탈이온수에 희석시켜 사용하거나, 고체 상태의 Mo 금속을 그대로 이용할 수 있다. 따라서, 상기 촉매 금속 입자가 포함된 용액은 상술한 다양한 물질들을 혼합한 후 탈이온수에 1시간 동안 희석시켜 만든다.

- <31> 다음에, 촉매 금속 입자가 포함된 용액을, 탈이온수와 분말 입자상의 모체(모체 분말)의 혼합액에 섞은 후, 1시간 동안 초음파 장치에서 혼합시켜 혼합 용액을 제조한다. 다시 말해, 촉매 금속 입자가 포함된 용액과 모체 분말을 혼합시킨다(스텝 204).
- <32> 상기 촉매 금속 입자와 모체 분말이 포함된 혼합 용액이 Fe, Ni 또는 Co와, Mo, 및 MgO를 포함하는 용액일 경우 Fe, Ni 또는 Co : Mo :MgO의 몰비(molar ratio)는 0.7~1:0.1~0.3:10~13으로 한다. 상기 촉매 금속 입자와 모체 분말이 포함된 혼합 용액이 Fe 또는 Ni와, Mo, 및 MgO를 포함하는 용액일 경우 Fe:Ni:Mo:MgO의 몰비는 0.7~1:0.1~0.3:0.1~0.3:10~13으로 한다. 상기 촉매 금속 입자와 모체 분말이 포함된 혼합 용액이 Fe 또는 Co와, Mo 및 MgO를 포함하는 용액일 경우 Fe:Co:Mo:MgO의 몰비는 0.7~1:0.1~0.3:0.1~0.3:10~13으로 한다.
- <33> 다음에, 상기 촉매 금속 입자와 모체 분말이 포함된 혼합 용액을 초음파 장치에서 꺼낸 후 진공 오븐을 이용하여 150℃에서 15시간 동안 건조시켜 수분을 제거한다(스텝 206). 이어서, 수분이 제거되고 촉매 금속 입자가 포함된 모체 분말을 더욱 미세하게 하기 위하여 사발(Mortar)에서 갈아(연마하여, 분쇄하여) 최종적으로 촉매 금속 입자를 분말 입자상 모체의 나노 기공에 담지한다(스텝 208).
- <34> 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법의 두 번째 단계로 촉매 금속 입자가 담지된 모체 분말을 소결시킨다(스텝 300). 상기 소결로 인하여 분말 입자상의 모체의 표면적을 증가시킬 수 있기 때문에 후의 이중벽 탄소 나노튜브 합성시 실질적으로 반응에 관여하는 촉매 금속 입자의 밀도를 증가시킬 수 있다.
- <35> 상기 촉매 금속 입자가 담지된 모체의 소결로 인하여 분말 입자상 모체의 나노기공에 담지된 촉매 금속 입자의 크기를 2~5nm로 적절하게 조절하고, 촉매금속 입자를 활성화시킬 수 있기 때문에 이중벽 탄소 나노튜브 합성시 탄소 나노튜브의 수율을 크게 증가시킬 수 있다.

- <36> 상기 소결은 촉매 금속 입자가 담지된 분말상의 모체를 로(furnace)에 넣고 700~900℃ 범위에서 6시간 내지 12시간 동안 대기 분위기에서 소결시킨다. 상기 소결 온도와 시간은 다양하게 조절할 수 있으며, 분위기 가스로는 수소 또는 아르곤가스를 사용할 수도 있다.
- <37> 다음에, 본 발명의 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법의 세 번째 단계로 상기 모체에 담지된 촉매 금속 입자상에 탄소 소오스 가스를 공급하여 탄소 소오스 가스와 촉매 금속 입자간의 촉매 반응에 의해 이중벽 탄소 나노튜브를 형성한다(스텝 400).
- <38> 상기 이중벽 탄소 나노 튜브의 형성은 도 1 내지 도 4를 참고로 하여 보다 상세하게 설명한다. 먼저, 상기 촉매 금속 입자가 담지된 분말상의 모체(106)를 보트(104)에 담은 후, 반응기(100)의 내부에 보트(104)를 장착시킨다(스텝 402).
- <39> 다음에, 상기 반응기(100) 내부로 아르곤 가스를 1000sccm 공급하면서 반응기(100)의 온도를 임의 온도, 바람직하게는 700~1100℃로 유지시킨다(스텝 404).
- <40> 다음에, 도 1과 같은 탄소 나노튜브 합성 장치를 이용할 경우에는, 상기 반응기(100) 내부로 공급하는 아르곤 가스를 중단하고, 1000sccm의 아르곤 가스를 기화기(119) 내로 10분간 공급하여 탄소 소스 용액, 예컨대 알코올을 기화시켜 제3 가스 공급관(116)을 통하여 탄소 소오스 가스를 공급한다. 상기 기화기(119) 내로 주입되는 아르곤 가스의 유량은 반응기(100)의 크기에 따라서 조절할 수 있다. 상기 탄소 소스 용액은 알코올 이외에도 벤젠, 헥산, THF(Tetra hydrofuran), 프로판올 등이 사용될 수 있다.
- <41> 그리고, 도 2와 같은 탄소 나노튜브 합성장치를 이용할 경우에는, 상기 반응기(100) 내부로 공급하는 아르곤 가스를 중단하고, 탄소 소오스 가스 공급원 및 제3 가스 공급관(116)을 통하여 탄소 소오스 가스, 예컨대 아세틸렌을 40 sccm의 유량으로 약 20분 동안 공급한다. 상

기 탄소 소오스 가스는 아세틸렌 외에도 메탄, 에틸렌, 프로판 또는 일산화탄소를 이용한다. 결과적으로, 반응기(100) 내부로 공급된 탄소 소오스 가스에 의하여 촉매 금속 입자상에서 촉매 반응에 의하여 이중벽 탄소 나노튜브가 합성된다(스텝 406).

<42> 상기 이중벽 탄소 나노튜브 합성시 반응기(100)는 대기압 상태로 유지하면서 진행하는 것이 바람직하다. 상기 이중벽 탄소 나노튜브 합성이 끝난 후, 반응기(100) 내부로 아르곤 가스를 500sccm 공급하면서 반응기(100)의 온도를 서서히 내린다.

<43> 상기 이중벽 탄소 나노튜브 합성시 기화기(119) 내로 주입되는 아르곤 가스의 유량을 적절하게 조절하거나, 반응기(100) 내로 직접 공급되는 탄소 소오스 가스를 적절하게 조절한다. 이에 따라, 촉매 금속 입자의 표면에 과잉의 탄소 원자가 공급되는 것을 억제하고, 촉매 금속 입자의 표면에 흡착되는 비정질 탄소 물질을 제거하거나, 성장되는 탄소나노튜브의 외벽에 비정질 탄소덩어리나 탄소 입자들이 부착되는 것을 억제할 수 있다.

<44> 여기서, 도 1, 도 2 및 도 4를 참고하여 본 발명에 의해 촉매 입자상에서 이중벽 탄소 나노튜브가 합성(성장)되는 과정을 좀더 자세하게 설명한다.

<45> 구체적으로, 본 발명의 촉매 금속 입자(505)는 분말 입자상의 모체(501)의 나노기공(503)에 담지되어 고착되어 존재한다. 이렇게 나노 기공(503)에 담지된 촉매 금속 입자가 포함된 반응기(100) 내로 탄소 소오스 가스(예컨대, R-OH, 여기서, R은 탄화수소를 나타낸다)를 공급하면, 공급된 탄소 소오스 가스가 기상에서 열분해(pyrolysis)되어 탄소 유니트(units)(C=C 또는 C)와 자유 수소(H<sub>2</sub>)를 형성함과 아울러 탄소 유니트들이 촉매 금속 입자(505)의 표면에 흡착된 후 내부로 확산되어 들어가 용해된다. 계속하여, 촉매 금속 입자(505) 내부로 탄소 유니트들이 확산하여 축적되면 이중벽의 탄소 나노튜브(507)가 성장하기 시작한다

. 지속적으로 탄소 유닛들이 공급되면 촉매 금속 입자(505)의 촉매 작용(반응)에 의해 이중벽 탄소 나노튜브(507)가 촉매 금속 입자로부터 계속적으로 성장하게 된다.

<46> 본 발명은 촉매 금속 입자(505)가 분말상의 모체(501)의 나노기공(503)에 담지되어 고착되기 때문에 탄소 나노튜브 합성시 요구되는 고온에서도 촉매금속 입자들의 이동이 억제되어 매우 균일한 직경을 갖는 이중벽 탄소 나노튜브 합성이 가능하다.

<47> 아울러, 본 발명은 분말상의 모체의 나노기공에 담지되어 고착된 2~5 nm 크기의 촉매 금속 입자상에 최적의 탄소 소오스 공급조건에서 탄소 나노튜브가 합성되기 때문에 비정질 상태의 탄소 덩어리들이 형성되지 않아 고순도의 탄소 나노튜브를 형성할 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 탄소 나노튜브 합성후 정제 과정이 필요하지 않게 된다.

<48> 도 5는 본 발명에 의하여 형성된 이중벽 탄소 나노튜브의 SEM 사진을 도시한 도면이고, 도 6 및 도 7은 본 발명에 따른 이중벽 탄소 나노튜브의 TEM 사진을 도시한 도면이다.

<49> 구체적으로, 도 5에 도시한 탄소 나노튜브는 정제 과정을 거치지 않은 샘플이다. 도 5에 도시한 바와 같이 본 발명에 의하여 비정질 탄소 덩어리 등의 불량 없이 대량의 탄소 나노튜브가 합성됨을 알 수 있다. 아울러, 도 5의 탄소 나노튜브의 직경(diameter)은 20~40nm이다. 그리고, 도 6 및 도 7에 도시한 탄소 나노튜브는 본 발명에 의하여 이중벽의 탄소 나노튜브가 합성됨을 알 수 있다.

#### 【발명의 효과】

<50> 상술한 바와 같이 본 발명은 촉매 금속 입자가 분말상의 모체의 나노기공에 담지되어 고착되기 때문에 고온에서도 촉매금속 입자들의 이동이 억제되어 매우 균일한 직경을 갖는 이중벽 탄소 나노튜브를 합성할 수 있다.

- <51> 본 발명은 소결공정을 사용하여 분말 입자상 모체의 나노기공에 담지된 촉매금속 입자의 크기를 2~5 nm 정도로 적절하게 조절하고, 촉매 금속 입자를 활성화시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 이중벽 탄소 나노튜브 합성시 비정질 상태의 탄소 덩어리들이 형성되지 않아 고순도의 탄소 나노튜브를 형성할 수 있고 탄소나노튜브의 수율을 크게 증가시킬 수 있다.
- <52> 본 발명은 비정질 상태의 탄소 덩어리들이 형성되지 않아 탄소 나노튜브 합성후 정제 과정이 필요하지 않다. 더하여, 본 발명은 복잡한 장치나 후속 정제과정을 사용하지 않고서 간단한 합성 방법으로 고순도의 이중벽 탄소 나노튜브를 대량으로 합성할 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

Fe, Co, Ni, Mo 또는 이들의 합금으로 이루어진 2~5 nm 크기의 촉매 금속 입자를 마그네슘 산화물(MgO), 알루미나( $Al_2O_3$ ), 제올라이트(Zeolite) 또는 실리카로 이루어진 분말 입자상의 모체의 나노 기공에 담지시키는 단계;

상기 촉매 금속 입자가 담지된 모체를 소결시키는 단계;

상기 모체에 담지된 촉매 금속 입자상에 탄소 소오스 가스를 공급하여 탄소 소오스 가스와 촉매 금속 입자간의 촉매 반응에 의해 이중벽 탄소 나노튜브를 합성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서, 상기 촉매 금속 입자를 분말 입자상의 모체에 담지시키는 단계는,

상기 촉매 금속 입자가 포함된 용액을 만드는 단계와,

상기 촉매 금속 입자가 포함된 용액과 모체 분말을 혼합시키는 단계와,

상기 촉매 금속 입자 및 모체 분말이 포함된 혼합 용액 내의 수분을 제거하는 단계와,

상기 촉매 금속 입자가 포함된 모체 분말을 연마(분쇄, 갈아)하여 상기 촉매 금속 입자가 담지된 분말 상의 모체를 형성하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법.



**【청구항 3】**

제2항에 있어서, 상기 촉매 금속 입자 및 모체 분말이 포함된 혼합 용액의 수분 제거는 진공 오븐을 이용하여 150℃에서 15시간 수행하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법.

**【청구항 4】**

제2항에 있어서, 상기 촉매 금속 입자와 모체 분말이 포함된 혼합 용액이 Fe, Ni 또는 Co와, Mo, 및 MgO를 포함하는 용액일 경우 Fe, Ni 또는 Co : Mo :MgO의 몰비는 0.7~1:0.1~0.3:10~13이고,

상기 혼합 용액이 Fe 또는 Ni와, Mo, 및 MgO를 포함하는 용액일 경우 Fe:Ni:Mo:MgO의 몰비는 0.7~1:0.1~0.3:0.1~0.3:10~13이고,

상기 혼합 용액이 Fe 또는 Co와, Mo 및 MgO를 포함하는 용액일 경우 Fe:Co:Mo:MgO의 몰비는 0.7~1:0.1~0.3:0.1~0.3:10~13인 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법.

**【청구항 5】**

제1항에 있어서, 상기 촉매 금속 입자가 담지된 모체의 소결은 700 내지 900℃의 온도와 대기 분위기에서 6 내지 12 시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법.

**【청구항 6】**

제1항에 있어서, 상기 탄소 나노 튜브 형성 단계는,

상기 촉매 금속 입자가 담지된 모체를 반응기 내부에 넣는 단계와,

상기 모체를 포함한 반응기의 온도를 700~1100℃ 유지시키는 단계와,

상기 반응기 내부로 알코올, 벤젠, 헥산, THF(Tetra hydrofuran) 또는 프로판올로 이루어진 탄소 소오스 용액을 기화기를 이용하여 가스 형태로 공급하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소 나노튜브의 합성 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 탄소 나노 튜브 형성 단계는,

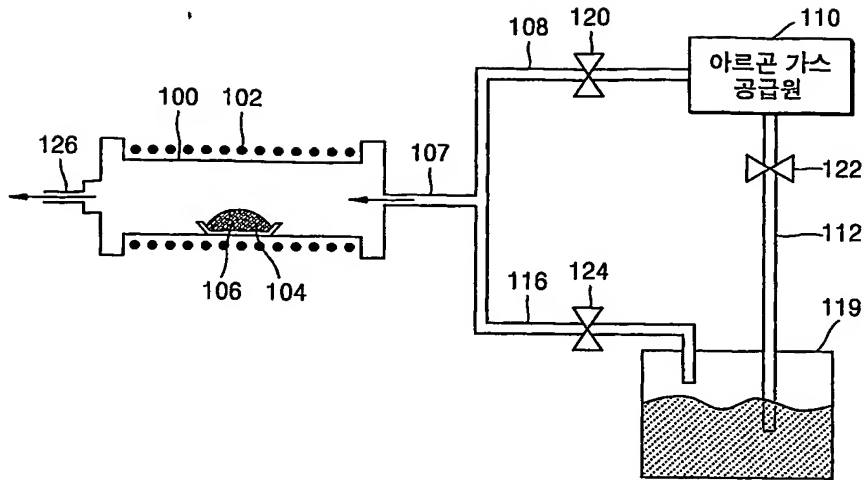
상기 촉매 금속 입자가 담지된 모체를 반응기 내부에 넣는 단계와,

상기 모체를 포함한 반응기의 온도를 700~1100℃ 유지시키는 단계와,

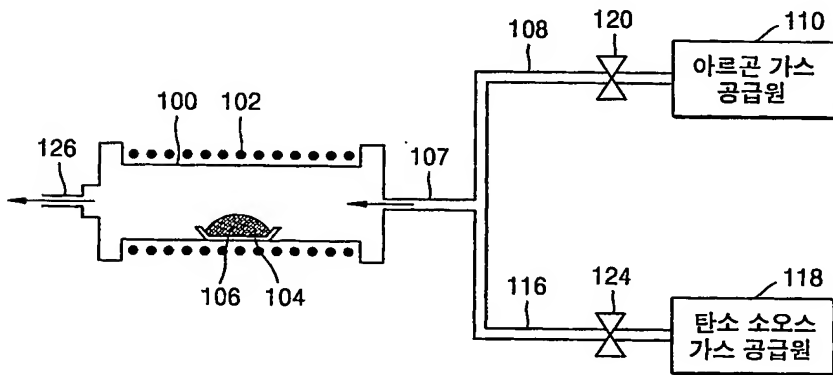
상기 반응기 내부로 아세틸렌, 메탄, 에틸렌, 프로판 또는 일산화탄소로 이루어진 탄소 소오스 가스를 공급하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이중벽 탄소 나노튜브 합성 방법.

【도면】

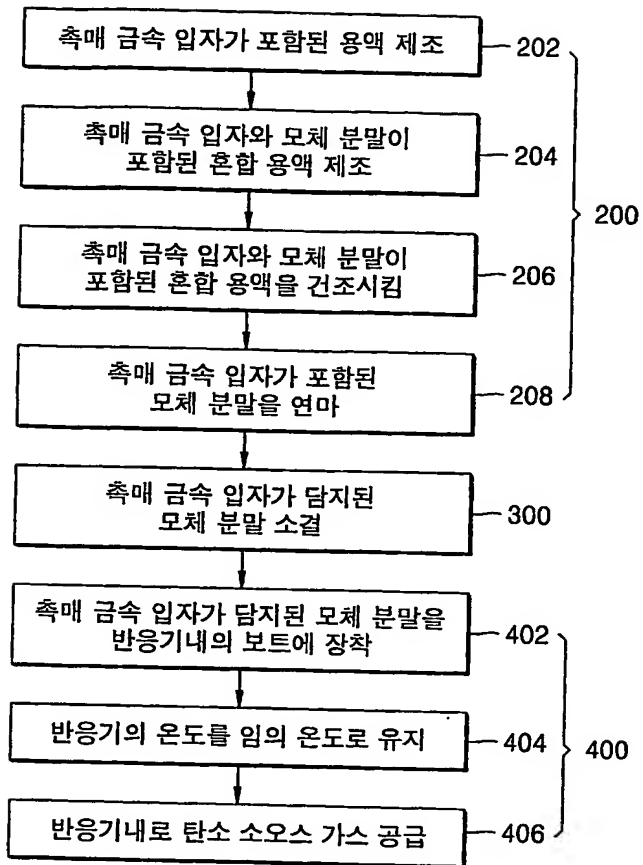
【도 1】



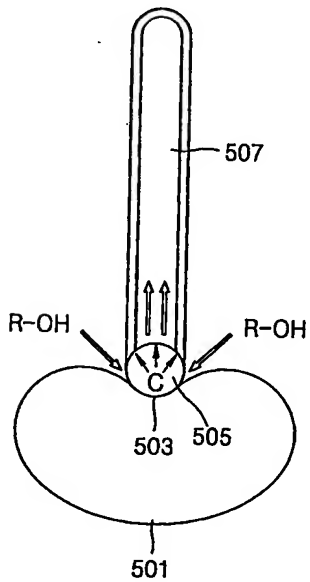
【도 2】



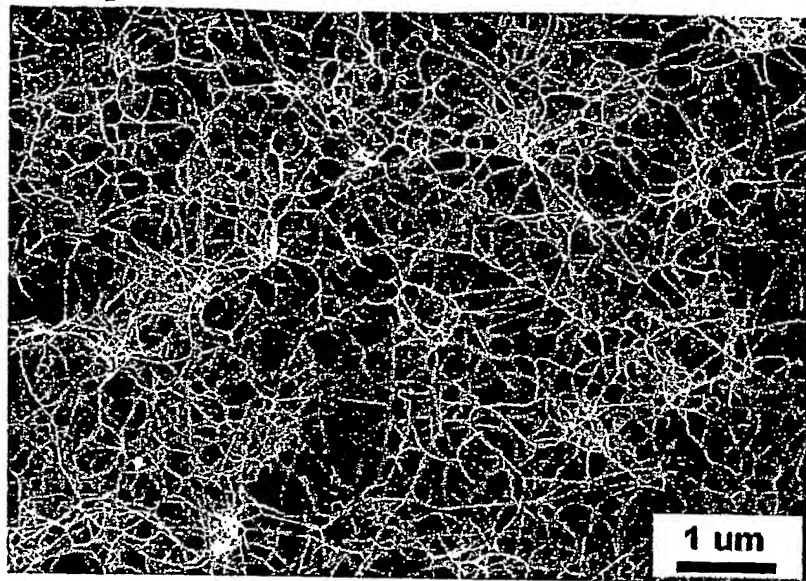
【도 3】



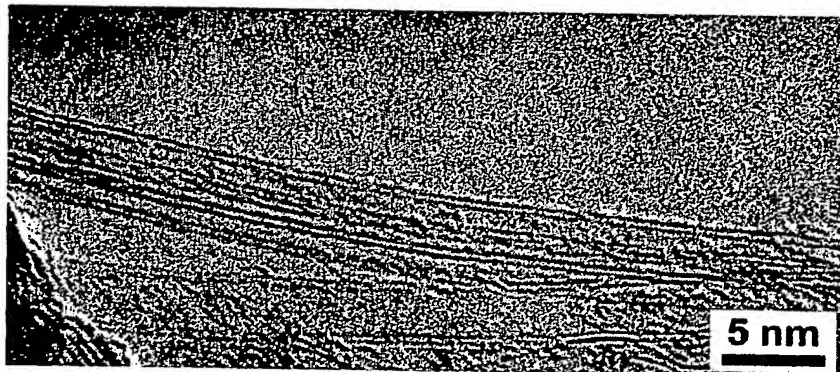
【도 4】



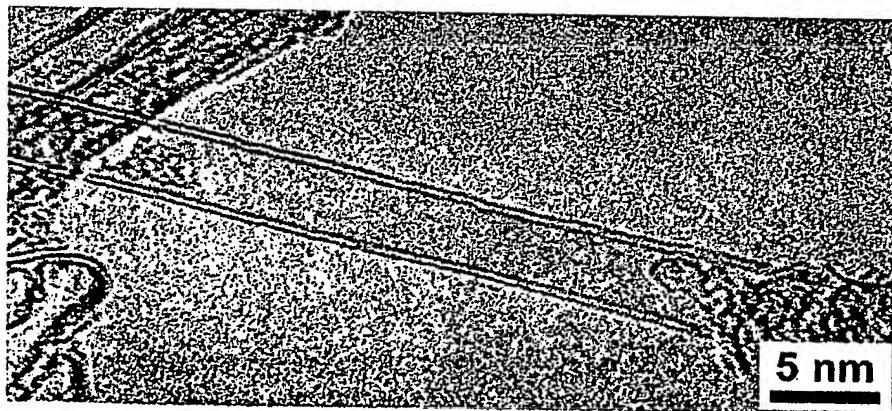
【도 5】



【도 6】



【도 7】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**